

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59—171956

⑫ Int. Cl.³
G 03 C 7/38
// C 07 D 487/04
519/00

識別記号
105

府内整理番号
7265—2H
8115—4C
8214—4C

⑬ 公開 昭和59年(1984)9月28日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 27 頁)

⑭ カラー画像形成方法

⑮ 特 願 昭58—45512
⑯ 出 願 昭58(1983)3月18日
⑰ 発明者 佐藤忠久
南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内
⑱ 発明者 川岸俊雄

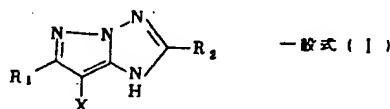
⑲ 発明者 古館信生
南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内
⑳ 出願人 富士写真フィルム株式会社
南足柄市中沼210番地

明細書

1. 発明の名称 カラー画像形成方法

2. 特許請求の範囲

下記一般式(1)で表わされるカプラーまたはノアヨビ一般式(1)であらわされる部分を分子内に有するビニル単量体より誘導される置換体もしくは共重合体ポリマーかカプラーの存在下でハロゲン化銀感光材料を芳香族一级アミンを含む現像液で現像することを特徴とするカラー画像形成方法。



但し、式中、R₁、R₂は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシリアルアミノ基、アニリノ基、ウレトイド基、スルファ

モイルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルフアモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、または留素原子、留素原子もしくはイオウ原子を介してカップリング位の炭素と結合する基でカップリング離脱する基を表わし、R₁、R₂またはXが2個の基となりビス体を形成してもよく。

また一般式(1)で表わされる部分がビニル単量体に含まれるときは、R₁またはR₂のいずれかは単なる結合または連結基をあらわし、これを介して一般式(1)で表わされる部分はビニル基に結合する。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ハロゲン化銀によって酸化された芳香族一级アミンの酸化生成物とカップリング反応して新規なマゼンタ色画像を形成する画像形成法に関する。さらに詳しくは新規なマゼンタカプラー

ーであるノービラゾロ[ノ、ヌーボ]-ノ、ヌーテリニアゾールを使用する画像形成法に関する。

露光されたハロゲン化銀を顯化剤として、顯化された芳香族一级アミン系カラー現像主剤とカプラーが反応して、インドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチソ、フェノキサジン、フェナジン及びそれに類する色素ができる、色画像が形成されることは良く知られている。

これらのうち、マゼンタ色画像を形成するためにはヌービラゾロン、シアノアセトフェノン、インダゾロン、ビラゾロベンズイミダゾール、ビラゾロトリニアゾール系カプラーが使われる。

従来、マゼンタ色画像形成カプラーとして広く実用に供され、研究が進められていたのはほとんどヌービラゾロン類であつた。ヌービラゾロン系カプラーから形成される銀葉は熱、光に対する堅牢性に優れているが、430nm付近に黄色成分を有する不要吸収が存在していて色にどりの原因となつてゐる事が知られていた。

この黄色成分を減少させるマゼンタ色画像形成

骨板として英國特許1047,613号に記載されるビラゾロベンズイミダゾール骨板、米国特許3770,667号に記載されるインダゾロン骨板、また米国特許3,725,047号に記載されるビラゾロトリニアゾール骨板が提案されている。

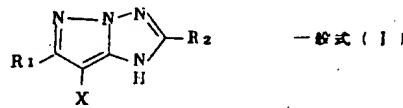
しかしながらこれらの特許に記載されているマゼンタカプラーは、ゼラチンのような親水性保護コロイド中に分散されたかたちで、ハロゲン化銀乳剤に混合するとき、不満足の色画像しか与えなかつたり、高沸点有機溶媒への溶解性が低かつたり、合成的に困難であつたり、普通の現像液では比較的ひくいカップリング活性しか有さなかつたりして未だ不満足のものである。

本発明の発明者は、ヌービラゾロン系カプラーの色相上最大の欠点である430nm付近の副吸収を示さない新しいタイプのマゼンタ色画像カプラーを頗々探索した結果、短波長側に副吸収を示めさなく、色像の堅牢性の高く、合成的にも容易な一連のカプラー群に到達した。したがつて本発明の目的は、色再現上優れ、発色速度、最大発色

速度に優れ、合成的にも優れ、カップリング活性位に離脱基を導入することによつて、いわゆる2当量化でき、使用剂量も削減できる新規なマゼンタ色画像形成カプラーを提供し、これらのカプラーを使用したマゼンタ色画像形成法を提供することにある。

前記の目的は、

下記一般式(1)で表わされるカプラーまたはノおよび一般式(1)であらわされる部分を分子内に有するビニル單體より誘導される重合体もしくは共重合体ポリマーかカプラーの存在下でハロゲン化銀感光材料を芳香族一级アミンを含む現像液で現像することを特徴とするカラー画像形成方法により達成された。



但し、式中、R₁、R₂は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシリアルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルフアモイルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルフアモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、または酸素原子、硫素原子もしくはイオウ原子を介してカップリング位の銀葉と結合する基でカップリング離脱する基を表わし、R₁、R₂またはXが2価の基となりビス体を形成してもよく。

また一般式(1)で表わされる部分がビニル單體に含まれるとときは、R₁またはR₂のいずれかは单なる結合または連結基をあらわし、これを介して一般式(1)で表わされる部分はビニル基に結合する。

さらに詳しくは、R₁、R₂は各々水素原子、

ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、等）、アルキル基（例えば、メチル基、プロピル基、1-エーピチル基、トリフルオロメチル基、トリデシル基、3-(2,4-ジマー-アミルフェノキシ)プロピル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、2-エーピチルフェニル基、3,4-ジマー-1-アミルフェニル基、2-テトラデカノンアミドフェニル基、等）、ヘテロ環基（例えば、2-フルオル基、2-チエニル基、2-ビリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、等）、シアノ基、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-ドデシルエトキシ基、2-メタシスルホニルエトキシ基、等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、2-エーピチルフェノキシ基、等）、アシルアミノ基（例えば、アセトアミド基、ペニズアミド基、テトラデカノンアミド基、2-(2,4-ジマー-1-アミルフェノキシ)ブチルアミド基、2-(3-エーピチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブチルアミド基、2-(2-ヒドロキ

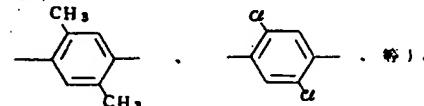
シフェニルスルホニル)フェノキシ)デカルアミド基、等）、アニリノ基（例えばフェニルアミノ基、2-クロロアニリノ基、2-クロロ-2-オーデカルアミドアニリノ基、2-クロロ-2-オードデシルオキシカルボニルアニリノ基、N-アセチルアニリノ基、2-クロロ-2-(2-(2-エーピチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカルアミド)アニリノ基、等）、クレイド基（例えば、フェニルウレイド基、メチルウレイド基、N,Nのジブチルウレイド基、等）、スルフアモイルアミノ基（例えば、N,N-ジプロピルスルフアモイルアミノ基、N-メチル-N-デシルスルフアモイルアミノ基、等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、オクチルチオ基、テトラデシルチオ基、2-エノキシエチルチオ基、2-エノキシプロピルチオ基、2-(2-エーピチルフェノキシ)プロピルチオ基、等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基、2-ブロキシ-2-オクチルフェニルチオ基、2-ベンタデシルフェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチ

オ基、2-テトラデカノンアミドフェニルチオ基、等）、アルコキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ基、テトラデシルオキシカルボニルアミノ基、等）、スルホンアミド基（例えば、メタシスルホニアミド基、ヘキサデカシスルホニアミド基、ベンゼンスルホニアミド基、2-トルエンスルホニアミド基、オクタデカシスルホニアミド基、2-メチルオキシ-2-エーピチルベンゼンスルホニアミド基、等）、カルバモイル基（例えば、N-エチルカルバモイル基、N,N-ジブチルカルバモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル基、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル基、N-(3-(2,4-ジマー-1-アミルフェノキシ)プロピル)カルバモイル基、等）、スルフアモイル基（例えば、N-エチルスルフアモイル基、N,N-ジプロピルスルフアモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルフアモイル基、N-エチル-N-ドデシルスルフアモイル基、N,N-ジエチルスルフアモイル基、等）、スルホニル基（例如

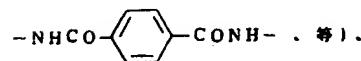
メタシスルホニル基、オクタシスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基、等）、アルコキシカルボニル基（例如、メトキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ドデシカルボニル基、オクタデシルカルボニル基、等）を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）、カルボキシ基、または酸素原子で連結する基（例如、アセトキシ基、プロパンオキシ基、ベンゾイルオキシ基、2,4-ジクロロベンゾイルオキシ基、エトキシオキソイルオキシ基、ビルビニルオキシ基、シンナモイルオキシ基、フェノキシ基、2-シアノフェノキシ基、2-メタシスルホニアミドフェノキシ基、2-ブロキシカルボニルオキシ基、エトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、2-エチルオキシ基、2-エノキシエトキシ基、2-エニルテトラゾリルオキシ基、2-ベンゾチアゾリルオキシ基、等）、留保

原子で連結する基（例えば、ベンゼンスルホンアミド基、N-エチルトルエンスルホンアミド基、ペプタフルオロブタンアミド基、2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンズアミド基、オクタフルホンアミド基、D-シリアノフェニルウレイド基、N,N-ジエチルスルファモノイルアミノ基、N-ビペリジル基、2,3-ジメチル-2,4-ジオキソ-3-オキサゾリジニル基、N-ベンジル-2-エトキシ-3-ヒダントイニル基、2-N-、N-ジオキソ-3(2H)-オキソ-1,2-ベンゾイソツアブシリル基、2-オキソ-1,2-ジヒドロ-1-ビペリジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、3,5-ジエチル-1,2,4-トリアゾール-1-イル、2-または6-ブロモ-ベンゾトリアゾール-1-イル、2-メチル-1,2,3,4-トリアゾール-1-イル等）を表わす。

R₁、R₂、またはXが2価の基となつてビス体を形成する2価の基をさらに詳しく述べれば、R₁、R₂は置換または無置換のアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、1,10-デシレン基、-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-等）、置換または無置換のフェニレン基（例えば、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、



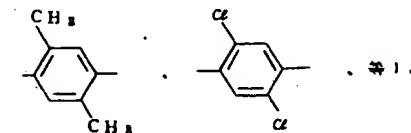
-NHCO-R₃-CONH-基（R₃は置換または無置換のアルキレン基またはフェニレン基を表わし、例えば-NHCOCH₂CH₂CONH-、
-NHCOCH₂¹C²-CH₂CONH-、
¹CH₃



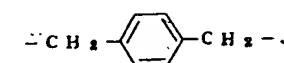
-S-R₃-S-基（R₃は置換または無置換のアルキレン基を表わし、例えば、-S-CH₂CH₂-S-、
-S-CH₂¹C²-CH₂-S-、
¹CH₃

は上記2価の基を適当なところで2価の基にしたものと表わす。

一般式（1）であらわされるものがビニル单量体に含まれる場合のR₁あるいはR₂のいずれかがあらわす連結基は、アルキレン基（置換または無置換のアルキレン基で、例えば、メチレン基、エチレン基、1,10-デシレン基、-CH₂CH₂OCH₂CH₂-等）、フェニレン基（置換または無置換のフェニレン基で、例えば、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、



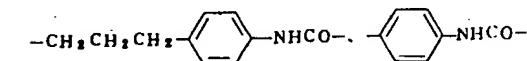
-NHCO-、-CONH-、-O-、-OCO-およびアラルキレン基（例えば、

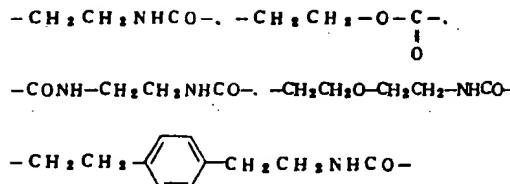


-CH₂CH₂-C₆H₄-CH₂CH₂-、-CH₂-C₆H₄-CH₂-、
等）から選ばれたものを組合せて成立する基を含む。

好ましい連結基としては以下のものがある。

-NHCO-、-CH₂CH₂-、





なおビニル基は一般式(1)であらわされるもの以外に置換基をとつてもよく、好ましい置換基は水素原子、塩素原子、または族素数1～4個の低級アルキル基(例えばメチル基、エチル基)を表わす。

一般式 (1) であらわされるものを含む单量体
は芳香族一级アミン現像剤の酸化生成物とカップ
リングしない非発色性エチレン様单量体と共重合
ポリマーを作つてもよい。

芳香族一级アミン現像染の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様单体量としてはアクリル酸、 α -クロロアクリル酸、 α -アルアクリル酸(例えばメタアクリル酸など)およびこれらの中のアクリル酸類から誘導されるエステルもし

くはアミド（例えばアクリルアミド、ローブチルアクリルアミド、レーブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メタアクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ローブチルアクリレート、レーブチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ローブチルメタアクリレートおよびターヒドロキシメタアクリレート）、メチレンジビスマクリルアミド、ビニルエステル（例えばビニルアセテート、ビニルプロピオナートおよびビニルラウレート）、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、芳香族ビニル化合物（例えばステレンおよびその誘導体、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルアセトフェノンおよびスルホスチレン）、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル（例えばビニルエチルエーテル）、マレイン酸、無水マ

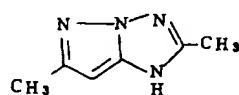
レイン酸、マレイン酸エステル、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルビリジン、および2-および4-ビニルビリジン等がある。ここで使用する非発色性エチレン様不飽和单量体は2種以上を一緒に使用することもできる。例えばローブチルアクリレートとメチルアクリレート、ステレンとメタアクリル酸、メタアクリル酸とアクリルアミド、メチルアクリレートとジアセトンアクリルアミド等である。

ポリマー・カラーカプラー分野で周知の如く、固体水不溶性单量体カプラーと共に重合させるための非発色性エチレン様不饱和单量体は形成される共重合体の物理的性質および／または化学的性質例えば溶解度、写真コロイド組成物の結合剤例えばセラチンとの相溶性、その可撓性、熱安定性等が好影響を受けるように選択することができる。

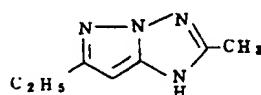
本分明に用いられるポリマーカプラーは水可溶性のものでも、水不溶性のものでもよいが、その中でも特にポリマーカプラーテツクスが好ましい。

本発明にかかる代表的なマゼンタカプラーの具体例を示すが、これらによつて限定されるものではある。

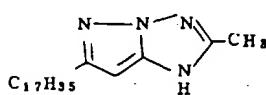
11



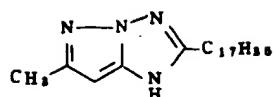
(2)



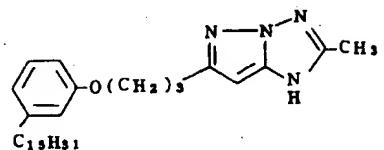
(3)



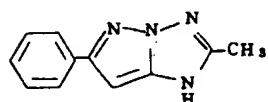
(4)



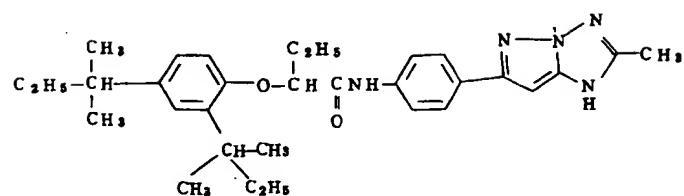
(5)



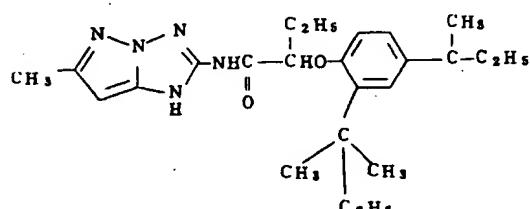
(6)



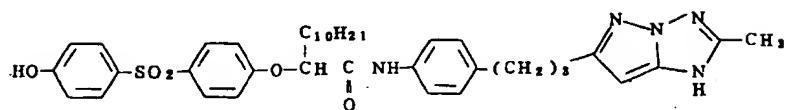
(7)



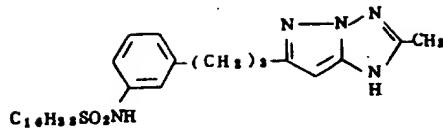
(8)



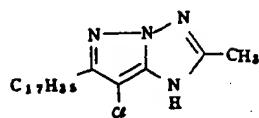
(9)



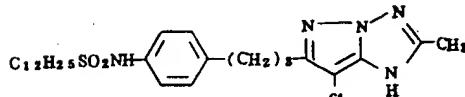
00



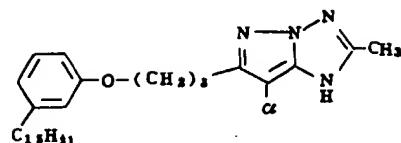
01



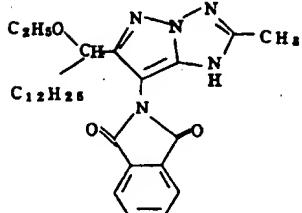
02



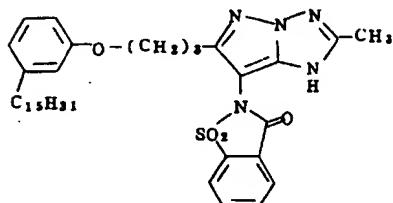
03



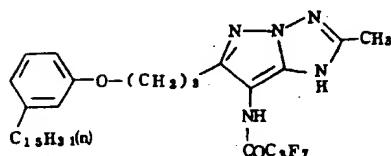
04



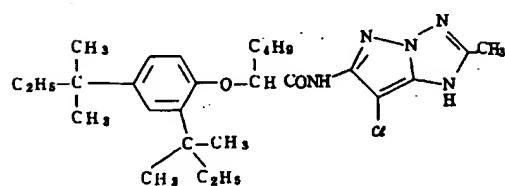
05



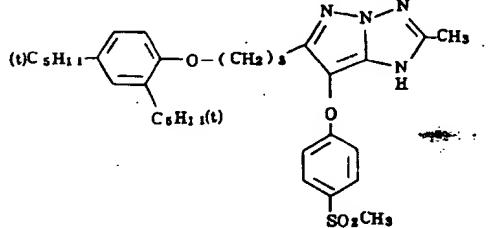
06



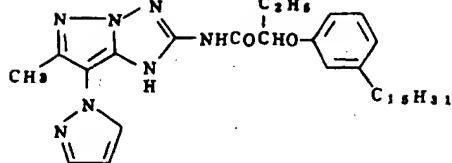
07



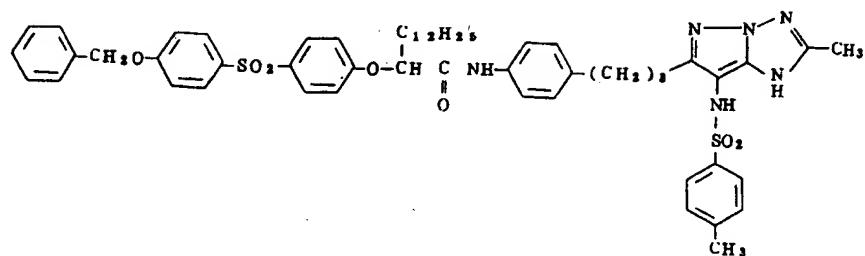
08



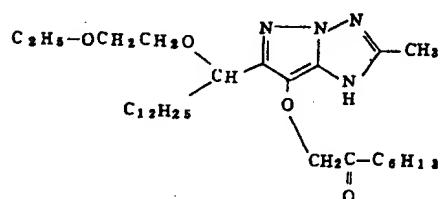
09



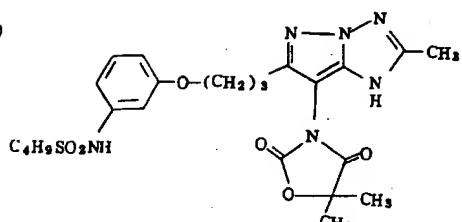
20



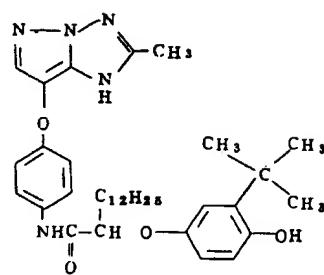
20



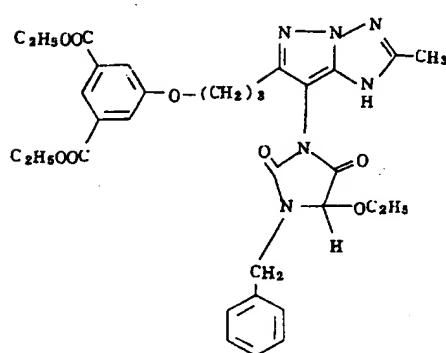
22



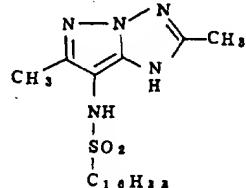
20

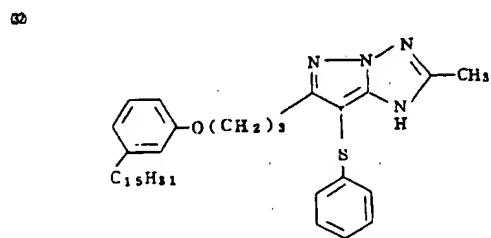
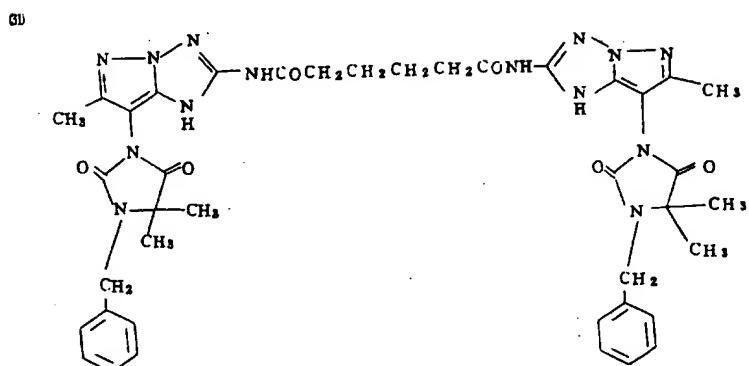
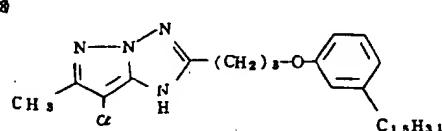
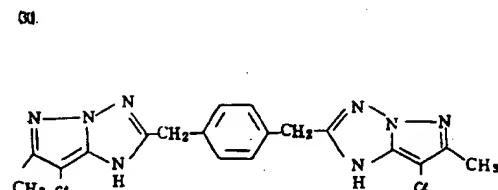
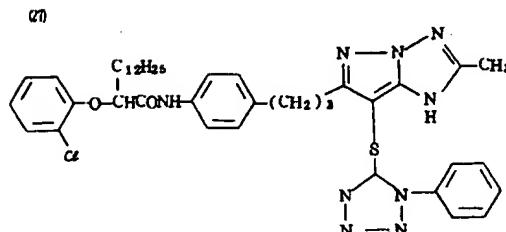
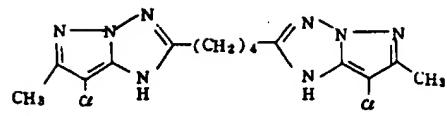
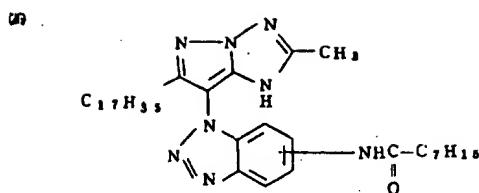


23

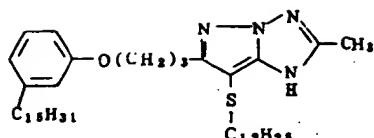


22

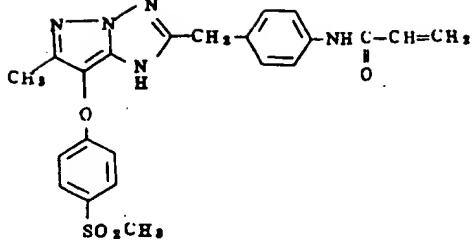




69

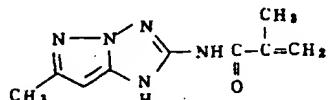


69



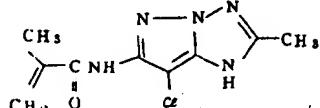
以下は单体の好ましい例である。

69

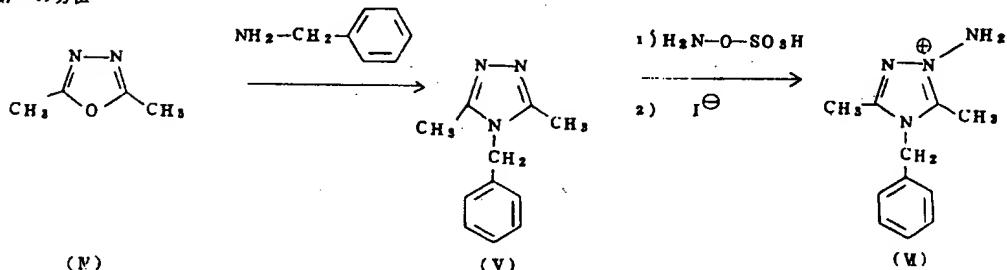


本発明のカブラーは一般的に下記に示す3つの方法で合成することができる。

69



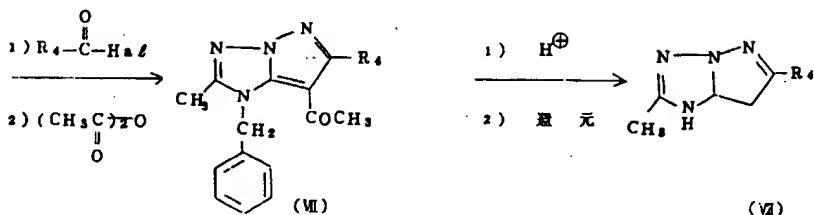
第1の方法



(IV)

(V)

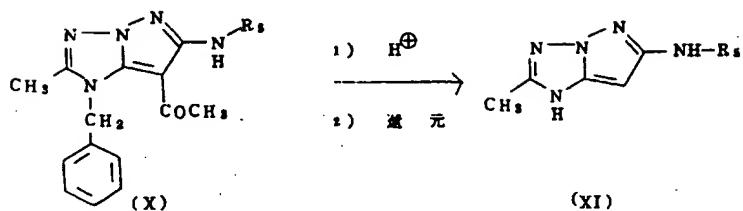
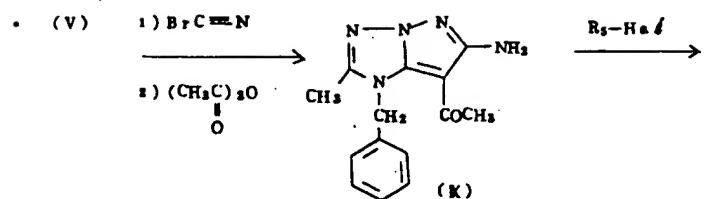
(VI)



(VII)

(VIII)

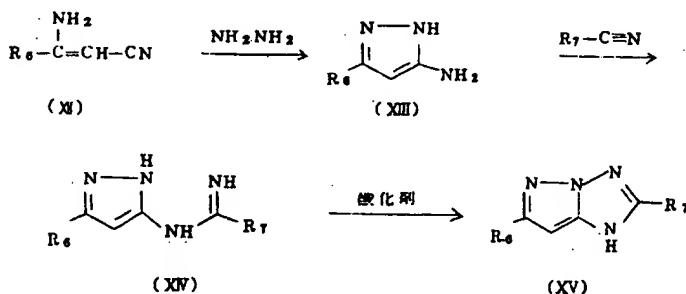
(R_4 はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基
を表わし、 H_2Z はハログン原子を表わす。)



(R₅はアシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、イソシアート、スルファンモイル基、カルバモイル基を表わし、H₆とはハロゲン原子を表わす。)

上記出発原料(V)は、B. e. r., J. 2卷、79、
7頁(1899年)に記載の方向で合成すること
ができる。

第2の方法



(R₆は、アルキル基、アリール基を表わし、
R₇は、アルキル基、アリール基、アミノ基を表
わす。)

上記出発原料(XII)は、Can. J. Chem., 43, 1338(1965年)に記載の方法によつて合成することができる。(XIV)から(XV)への硬化剤として四酢酸鉛、過酸化水素等を使用することができる。R₁がアミノ基の場合には(XV)を原料とし、更に適当なハライド化合物と反応させることにより本発明の請求範囲に含まれる化合物(I)を合成することができる。

第3の方法

この項ではポリマー-カブラーの一般的合成法について記す。

ポリマー-カブラーの合成法については溶液重合および乳化重合について記すが、まず溶液重合については米国特許3,451,840号、特開昭59-238745号に記載の方法で合成でき、一般式(I)であらわされる部分を含む单量体カブラーと非発色性エチレン様单量体(例えばアクリル酸、α-クロロアクリル酸、メタアクリル酸のようなアルアクリル酸またはそのアクリル酸から誘導されるエステルもしくはアミド(例えばアクリルアミド、ローブチルアクリルアミド、ローブチルメタアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、等))を適当な比率で、可溶性有機溶媒(例えば、ジオキサン、メチルセルソルブ、等)に溶解または混合し、適当な温度(30~100°位)重合開始(物理的作用として、紫外線、高エネルギー輻射等によるか化学的作用としてパーサルフェート、過酸化水素、ベンゾイルバーオキシド、アソビスアルキロニトリル等の開始剤によるフリーラジカルの生成によつて開始)することができる。重合反応終了後、有機

溶媒への押出、蒸発、あるいは水への注加によつて重合体を単離することができる。また乳化重合法については米国特許3,370,932号に記載の方法で合成することができる。

カップリング剤脱基の一一般的な導入法について記す。

(1) 酸素原子を連結する方法

本発明の(1)当量母核カブラー、イミダゾ[1,2-b]ピラゾール型カブラーを実施例1に示すような方法で色素を形成させ、それを触媒の存在下で加水分解しケトン体とし、このケトン体をpd-炭素を触媒とする水素添加、ZnCl₂による還元または水素化ホウ素ナトリウムによる還元で、2-ヒドロキシ-イミダゾ[1,2-b]ピラゾールを合成することが出来る。これを各種ハライドと反応させて目的とする酸素原子を連結したカブラーが合成できる。(米国特許3,926,631号、特開昭57-70817号参照)

(2) 水素原子を連結する方法

酸素原子を連結する方法には大きく分けて3つ

の方法がある。第1の方法は、米国特許3,419,391号に記載されているように適当なニトロソ化剤でカップリング活性位をニトロソ化し、それを適当な方法で還元(例えば、pd-炭素等を触媒とする水素添加法、塩化第一スズ等を使用した化学還元法)し、2-アミノ-イミダゾ[1,2-b]ピラゾールとして各種ハライドと反応させ、主としてアミド化合物は合成できる。

第2の方法は、米国特許第3,725,067号に記載の方向、すなわち:適当なハロゲン化剤、例えば、塩化スルフィル、塩素ガス、臭素、N-クロロコハク酸イミド、N-ブロモコハク酸イミド等によつて7位をハロゲン化し、その後、特公昭56-45135号に記載の方法で塩素ヘテロ環を適当な塩基触媒、トリエチルアミン、水素化ナトリウム、ザアザビシクロ[2,2,2]オクタン、無水炭酸カリウム等の存在下で置換させ、7位に塩素原子で連結したカブラーを合成することができる。塩素原子で連結した化合物のうち、7位にフェノキシ基を有する化合物もこの方法で

合成することができる。

図3の方法は、6-または10-電子系芳香族環素へテロ環を7位に導入する場合に有効な方法で、特公昭37-36377号に記載されているように前記第2の方法で合成した7-ハログン体に対して2倍モル以上の6-または10-電子系芳香族環素へテロ環を添加し50°～150°Cで無溶媒加熱するか、またはジメチルホルムアリデヒド、スルホランまたはヘキサメチルホスホトリアミド等非プロトン性活性溶媒中、30°～150°で加熱することによって7位に環素原子で連結した芳香族環素へテロ環素を導入することができる。

(3) イオウ原子を連結する方法

芳香族メルカプトまたはヘテロ環メルカプト基が7位に置換したカブラーは米国特許3,227,534号に記載の方法、すなわちアリールメルカブタン、ヘテロ環メルカブタンおよびその対応するジスルフィドをハロゲン化炭化水素系溶媒に溶解し、塩素または塩化スルシルリドでスルフェニル

クロリドとし非プロトン性溶媒中に溶解し元当量イミダゾ[1,2-b]ピラゾール系カブラーに添加し合成することが出来る。アルキルメルカブト基を7位に導入する方法としては米国特許4,364,743号記載の方法、すなわちカブラーのカシクリング活性位置にメルカブト基を導入し、このメルカブト基にハライドを作用させる方法とS-(アルキルチオ)イソチオ尿素、塩酸塩(または異葉塩酸)によつて一工程で合成する方法とが有効である。

合成例(例示カブラー)

1H-2,4-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾールの合成

テトラアセチルヒドラジンの熱分解により得られる2,4-ジメチル-1,3,4-オキサジアゾールとベンジルアミンを110°Cで4時間反応させ元所、73%の收率で4-ベンジル-2,4-ジメチル-1,3,4-トリアゾールを得ることができた。融点123～127°C

このトリアゾールは39と、ヒドロキシルアミ

ン-2-スルホン酸66%と水酸化カリウム40%から得られたヒドロキシルアミン-2-スルホン酸カリウムの水溶液を80°～90°Cで4時間反応する。室温に戻した後、50%の炭酸カリウム水溶液でpH8～9に調節する。生成した炭酸カリウムをお別し、両液をクロロホルムで3回抽出する。このクロロホルム抽出液から4.9(59%)の出発物質であるトリアゾールが回収された。水層を冰浴下5%ヨウ化水素酸水溶液でpH3にすると結晶が析出する。その結晶をお別し、-20°Cでエタノールから再結晶することにより3.9g(31%)のN-アミントリアゾニムウアイオダイドが淡黄色結晶として得られた。融点180～181°C

核磁気共鳴スペクトル(CDCl₃+DMSO-d₆)

2.39(3H, S) 2.67(3H, brs)
3.35(2H, S) 6.66(1H, -NH)
7.0～7.2(2H) 7.2～7.46
(4H, -NHを含む)

N-アミントリアゾニムウアイオダイドを

50mlのDMFに溶かし、40mlの無水酢酸を加え、120°Cに加熱する。その後酢酸ナトリウム12.5gを加え、120°～130°で4時間攪拌する。エバポレーターにより、DMFと無水酢酸を除去後飽和の炭酸ナトリウム水溶液で塩基性とした後クロロホルムで抽出する。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を除去すると褐色の油状物が得られた。これを、ローヘキサン-酢酸-エチルの溶媒系でシリカゲルカラムにより精製すると2.9(30%)の7-アセチル-1-ベンジル-2,4-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾールを得ることができた。融点105～107°C

核磁気共鳴スペクトル(CDCl₃)

2.36(3H, S) 2.43(3H, S)
2.60(3H, S) 5.80(2H, S)
7.0～7.2(2H) 7.2～7.36
(3H)

7-アセチル-1-ベンジル-2,4-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリア

ゾール、ヨウを20wt%のエタノールに溶かし、その中へ20wt%の塩堿液を加え、加熱還流する。約6時間後エタノールを減圧留去し、飽和の重ソク水で塩基性にした後酢酸エチルで抽出するとほぼ純粋な脱アセチル化した1-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール1,6E(95%)を得ることができた。融点87~88°C

核磁気共鳴スペクトル(CDCl₃)

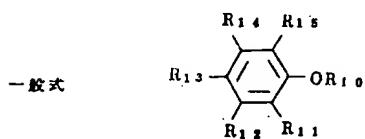
2.32(3H,S) 2.44(3H,S)
3.02(2H,S) 5.22(1H,S)
7.10~7.40(5H)
1-ベンジル-2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール1,6Eを液体アンモニア中、約0.88の金属ナトリウムと反応させると目的とするカブラー、1H-2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール、0.678(70%)が無色の結晶として得られた。融点274~275°C(分解)

質量分析 136(M⁺, 100%)

元素分析値	C(%)	H(%)	N(%)
理論値	52.93	5.72	41.13
測定値	52.85	6.02	41.01
核磁気共鳴スペクトル(CDCl ₃ :ピリジン-d ₉ -1:1 2.35(3H,S) 2.47(2H,S) 5.50(1H,S)			

合成例1で示したN-アミントリアゾニウムアイオダイドに当量の4-(3-ベンタデシルフェノキシ)プロピルクロライドを加え、DMF中室温から徐々に20°Cまで加熱する。そして、6当量の酢酸ナトリウムと過剰の無水酢酸を加え120°から130°の間で約6時間加熱する。合成例1に示したと同様の後処理をして精製することにより、約30%の収率で1-アセチル-1-ベンジル-2-メチル-6-(3-ベンタデシルフェノキシ)プロピルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾールを得ることができた。これから6-(3-ベンタデシルフェノキシ)プロピルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾールは、合成例1の方針と同様の方法により合成することができた。

本発明に用いられるマゼンタカブラーから形成されるマゼンタ色斑條は下記一般式で表わされる色像安定化剤と併用することによつて耐光堅牢性が向上する。



但し、R₁₀は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅は各々水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシルアミノ基を表わし、R₁₃はアルキル基、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基を表わす。またR₁₀とR₁₁は互いに閉環し、5員または6員環を形成してもよく、その時のR₁₂はヒドロキシ基、アルコキシ基を表わす。さらにまたR₁₀とR₁₁が閉環し、メチレンジオキシ基

を形成してもよい。さらにまたR₁₃とR₁₄が閉環し、5員の炭化水素環を形成してもよく、その時のR₁₀はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。

これらの化合物は、米国特許3,935,016号、同3,982,944号、同4,254,216号明細書、特開昭55-21,004号、同54-145,530号明細書、英国特許公開2,077,453号、同2,062,888号明細書、米国特許3,764,337号、同3,432,300号、同3,574,627号、同3,573,050号明細書、特開52-152225号、同53-20327号、同53-17,729号、同53-6321号明細書、英國特許1,347,556号、英国特許公開2,066,975号明細書、特公昭54-12,237号、同48-31,625号明細書、米国特許3,700,455号明細書に記載された化合物をも含む。

本発明の好ましい実施態様は本発明のカブラー

を含んだハロゲン化銀カラー感光材料である。

本発明のカプラーは感光材料へ添加してもよいし、発色媒導浴に添加して用いてもよい。感光材料への添加量はハロゲン化銀ノモリ当り 2×10^{-3} モル～ 5×10^{-1} モル、好みしくは 1×10^{-2} ～ 5×10^{-1} モルであり、ポリマー-カプラーの場合には発色部分が上記の量だけ入るようにポリマー-カプラーの添加量を調節すればよく、発色媒導素に添加して用いるときは溶 1000cc 当り、 $0.001\sim0.1$ モル、好みしくは $0.01\sim0.05$ モルが適当である。

本発明において本発明のカプラーの他に用いることのできるカプラーとしては以下の如き色素形成カプラー、即ち、着色媒導処理において芳香族ノアミン誘導素（例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など）との酸化カツプリングによつて発色しうる化合物を、例えばマゼンタカプラーとして、オーピラゾロンカプラー、ピラゾロベンツイミダゾールカプラー、シアノアセチルクマロンカプラー、開鎖アシルア

セトニトリルカプラー等があり、イエローカプラーとして、アシルアセトアミドカプラー（例えばベンソイルアセトアミド類、ビバロイルアセトアミド類）、等があり、シアンカプラーとして、ナフトールカプラー、及びフェノールカプラー等がある。これらのカプラーは分子中にバラスト基とよばれる親水基を有する非吸収性のもの、またはポリマー化されたものが望ましい。カプラーは、銀イオンに対する当量性あるいは $\frac{1}{2}$ 当量性のどちらでもよい。又、色補正の効果をもつカーラードカプラー、あるいは現像にともなつて現像抑制剤を放出するカプラー（いわゆるDIRカプラー）であつてもよい。

又、DIRカプラー以外にも、カップリング反応の生成物が無色であつて、現像抑制剤を放出する無呈色DIRカップリング化合物を含んでもよい。

上記カプラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一層に二種以上を併用することもできるし、同一の化合物を異なつた $2\sim3$ 層以上

に添加することも、もちろん差支えない。

カプラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには公知の方法、例えば米国特許 $3,222,027$ 等に記載の方法などが用いられる。例えばフタル酸アルキルエステル（ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート）、リン酸エステル（ジフェニルfosfate、トリエニルfosfate、トリクレジルfosfate、ジオクチルブチルfosfate）、クエン酸エステル（例えばアセチルクエン酸トリブチル）、安息香酸エステル（例えば安息香酸オクチル）、アルキルアミド（例えばジエチルウクリアミド）、脂肪酸エステル類（例えばジブチキシエチルサクシネート、ジエチルアセレート）、トリメシン酸エ斯特爾類（例えばトリメシン酸トリブチル）など、又は沸点約 30°C ないし 50°C の有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、 γ -ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、 α -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート

等に溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とは混合して用いてもよい。

又、特公昭 $51-39489$ 号、特開昭 $51-59943$ 号に記載されている重合物による分散法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルフォン酸の如き酸素を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入される。

ポリマー-カプラー-ラテックスは単量体カプラーの重合で作つた親水性ポリマー-カプラーをいつたん取り出したのち、改めて有機溶媒に溶かしたもののがラテックスの形で親水性コロイド中に分散してもよいし、重合で得られた親油性ポリマー-カプラーの溶液を直接ラテックスの形で分散してもよい。あるいは乳化重合法で作つたポリマー-カプラー-ラテックスさらには脂構造ポリマー-カプラー-ラテックスを直接ゼラチンハロゲン化銀乳剤に加えてよい。

水可溶性ポリマー-カプラーについては米国特許

3,135,310号、同3,221,332号、同3,299,013号、RD-17033等に記載の方法で作ることができ、ポリマー-カブラー-ラテックスについては、親水性ポリマー-カブラーをゼラチン水溶液中にラテックスの形で分散する方法については米国特許3,451,820号に、乳化直合法で作つたポリマー-カブラー-ラテックスを直接ゼラチンハロゲン化銀乳剤に加える方法については米国特許4,080,211号、同3,370,952号、同3,926,436号、同3,787,412号、英國特許1,247,688号に記載されている方法で作ることができる。

これらの方法はホモ高分子の形成および共高分子の形成にも応用できる。

使用する写真用カラー発色剤は、中間スケール画像をあたえるように選ぶと都合がよい。シアン発色剤から形成されるシアン染料の最大吸収帯は約600から720nmの間であり、マゼンタ発色剤から形成されるマゼンタ染料の最大吸収帯は約500から580nmの間であり、黄色発色剤から形成される黄色染料の最大吸収帯は約400から480nmの間であることが好ましい。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよく、その具体例は、米国特許2,360,290号、同2,336,327号、同2,403,721号、同2,411,613号、同2,675,314号、同2,701,197号、同2,704,713号、同2,728,659号、同2,732,300号、同2,735,765号、特開昭50-92988号、同50-92989号、同50-93928号、同50-110337号、同52-146

235号、特公昭50-233813号等に記載されている。

本発明を用いて作られる感光材料には、親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでもよい。例えば、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物（例えば米国特許3,533,794号に記載のもの）、4-チアソリドン化合物（例えば米国特許3,314,794号、同3,352,681号に記載のもの）、ベンゾフェノン化合物（例えば特開昭6-2784号に記載のもの）、ケイヒ酸エステル化合物（例えば米国特許3,703,805号、同3,707,375号に記載のもの）、ブタジエン化合物（例えば米国特許4,045,229号に記載のもの）、あるいは、ベンゾオキシドール化合物（例えば米国特許3,700,455号に記載のもの）を用いることができる。さらに、米国特許3,499,762号、特開昭54-48535号に記載のものも用いることができる。紫外線吸収性のカブラー（例えばα-ナフタル系のシアン色素形成カブラー）や、

紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は専定の層に媒染されていてもよい。

本発明を用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイタジエーション防止その他色々の目的で水溶性染料を含有していてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、ステリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料及びアゾ染料が含まれる。なかでもオキソノール染料；ヘミオキソノール染料及びメロシアニン染料が有用である。用い得る染料の具体例は、英國特許584,609号、同1,177,429号、特開昭48-25130号、同49-99620号、同49-114420号、同52-108,115号、米国特許2,274,782号、同3,333,472号、同2,956,879号、同3,148,187号、同3,177,078号、同3,247,127号、同3,540,887号、同3,575,704号、同3,653,9

0号、同3, 712, 472号、同4, 071, 312号、同4, 070, 312号に記載されたものである。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチル色素類その他のによつて分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に附する色素である。これらの色素類には、塩基性異筋環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリジン核、チアゾリジン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、チトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、すなわち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、

インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これららの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-3-オキシ、チオヒドントイン核、2-チオオキサゾリジン-2-オキシ、4-ジオキシ核、チアゾリジン-2-オキシ、4-ジオキシ核、ローダニン核、チオバカルビツール酸核などの3～6員異筋環核を適用することができる。

有用な増感色素としては例えば、ドイツ特許2,290号、米国特許2,231,658号、同2,493,748号、同2,503,776号、同2,519,001号、同2,912,329号、同3,636,939号；同3,672,897号、同3,694,217号、同4,025,349号、同4,046,572号、英國特許1,242,588号、特公昭44-1403

0号、同52-24844号に記載されたものを挙げることが出来る。

これらの増感色素は单独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,522,052号、同3,527,641号、同3,617,293号、同3,628,964号、同3,666,480号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,703,377号、同3,769,301号、同3,814,609号、同3,837,862号、同4,026,707号、英國特許1,344,281号、同1,507,803号、特公昭44-4936号、同53-12,375号、特開昭52-110,618号、同52-109,925号に記載されている。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない

物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。例えば、含銀素異筋環核で置換されたアミノスチル化合物（たとえば米国特許2,933,390号、同3,635,721号に記載のもの）、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物（たとえば米国特許3,743,510号に記載のもの）、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含んでもよい。米国特許3,615,613号、同3,615,641号、同3,617,295号、同3,635,721号に記載の組合せは特に有用である。

本発明の感光材料の写真処理には、公知の方法のいずれをも用いることができるし処理液には公知のものを用いることができる。又、処理温度は通常、10℃から50℃の間に選ばれるが、10℃より低い温度または50℃をこえる温度としてもよい。目的に応じ、銀画像を形成する現像処理（黑白写真処理）、或いは、色像像を形成すべき現像処理から成るカラー写真処理のいずれをも適用することが出来る。

カラー現像液は、一般的に発色現像主剤を含むアルカリ性水溶液から成る。発色現像主剤は公知の一般芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類（例えば4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-メチドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-メチドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-メチドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-メチドロキシエチルアニリンなど）を用いることができる。

この他レ・F・A・Mason著 Photographic Processing

Chemistry (Focal Press刊、1966年) のP226~229、米国特許2,193,015号、同2,592,366号、特開昭4-64933号などに記載のものを用いてもよい。

カラー現像液はその他、アルカリ金属の亞硫酸

塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如きpH緩衝剤、臭化物、沃化物、及び有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、被水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保恒剤、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムボロンハイドライドの如きかぶらせ剤、ノーフエニル-ヨーピラゾリドンの如き補助現像薬、粘性付与剤、米国特許4,083,723号に記載のポリカルボン酸系キャート剤、西独公開(O.S.)2,622,950号に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は、定着処理と同時に行われてもよいし、個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えば鉄(II)、コバルト(II)、クロム(II)、銅(II)などの多価金属の化合物、過酸化、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。例えば、フ

エリシアン化物、重クロム酸塩、鉄(II)またはコバルト(II)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、N,N-ジエチル-2-プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過酸化塩、過マンガン酸塩；ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちフェニリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄(II)ナトリウム及びエチレンジアミン四酢酸鉄(II)アンモニウムは特に有用である。エチレンジアミン四酢酸鉄(II)錯塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても有用である。

漂白または漂白定着液には、米国特許3,042,520号、同3,241,966号、特公昭4-8506号、特公昭4-8506号、特開昭5-153732号などに記載の漂白促進剤、特開昭5-153732号に記載のオール化合物の他、種々の添加剤を加えることができる。

本発明に用いられるハロゲン化物粒子は、通常

水溶性錯塩（例えば硝酸銀）溶液と水溶性ハロゲン塩（例えば臭化カリウム）溶液とをセラチンの如き水溶性高分子溶液の存在下で混合してつくられる。このハロゲン化物としては、塩化銀、臭化銀のほかに、混合ハロゲン化銀、例えば塩臭化銀、沃氯化銀、塩沃臭化銀等を用いることができる。ハロゲン化物粒子の平均粒子サイズ（球状または球に近似の粒子の場合、粒子直径、立方体粒子の場合、棱長を粒子サイズとし、投影面積にもとづく平均で表す）は、2μ以下が好ましいが、特に好ましいのは0.5μ以下である。粒子サイズ分布は狭くても広くてもいずれてもよい。

これらのハロゲン化物粒子の形は立方晶形、八面体、その混合晶形等どれでもよい。

又、別々に形成した2種以上のハロゲン化物写真乳剤を混合してもよい。更に、ハロゲン化物粒子の結晶構造は内部まで一様なものであつても、また内部と外部が異質の層状構造をしたものや、英國特許635,841号、米国特許3,622,318号に記載されているような、いわゆるコン

バージョン物のものであつてもよい。又、微粒を主として表面に形成する粒ももの、粒子内部に形成する内部微像物のもののいずれでもよい。これらの写真乳剤は Nees (ニース) 著、"The Theory of Photo-graphic Process" (ザ・セオリー・オブ・ホトグラフィック・プロセス)、MacMillan 社刊: P. Glaikides (ピーラフキデ) 著、"Chimie Photographique" (シミー・ホトグラフィーク)、Paul Montel 社刊 (ノタヨウ年) 等の叢書にも記載され、一般に紹介されている。 P. Glaikides 著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1967年)、G. F. Duffin 著 Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press 刊、1966年)、V. L. Zelikman et al著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press 刊、1964年) などに記載された方法を用いて調整することができる。

均一、酸性塩、中性塩、アンモニア塩等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いててもよい。

粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法 (いわゆる逆混合法) を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中の pH を一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロールド・ダブルジュエット法を用いることもできる。

この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

別々に形成した 2 種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀粒子形成又は物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、錫塩、チリウム塩、イリジウム塩又はその錯塩、ロジウム塩又はその錯塩、鉄塩又は鉄錯塩などを、共存させてもよい。

乳剤は沈殿形成後あるいは物理熟成後に、通常可溶性塩類を除去されるが、そのための手段とし

ては古くから知られたゼラチンをゲル化させて行うメーテル水洗法を用いてもよく、また多価アミニオンより成る無機塩類、例えば硫酸ナトリウム、アниオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー (例えばポリスチレンスルホン酸)、あるいはゼラチン誘導体 (例えば脂肪族アシル化ゼラチン、芳香族アシル化ゼラチン、芳香族カルボイル化ゼラチンなど) を利用した沈降法 (フロキユレーション) を用いてもよい。可溶性塩類除去の過程は省略してもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、化学増感を行わない、いわゆる未發熱 (Primitive) 乳剤を用いることともできるが、通常は化学増感される。化学増感のためには、前記 Glaikides または Zelikman らの著書あるいは H. Frieser 著 "Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silber-halogeniden" (Akademische Verlagsgesellschaft, 1960) に記載の方針を用いることができる。

本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤層

または他の親水性コロイド層には遮蔽助剤、帶電防止、スペリ性改良、乳化分散、接着防止及び写真特性改良 (例えば、現像促進、歯調化、増感) 等種々の目的で、種々の界面活性剤を含んでもよい。

例えばサボニン (ステロイド系)、アルキレンオキサイド誘導体 (例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール/ポリブロピレングリコール組合物、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類又はポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミン又はアミド類、シリコーンのポリエチレンオキサイド付加物類)、グリシドール誘導体 (例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド)、多価アルコールの脂肪族エステル類、糖のアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤; アルキルカルボン酸塩、アルキルスルfonyl 塩、アルキルベンゼンスル

フオン酸塩、アルキルナフタレンスルfonyl酸塩、アルキル硫酸エスチル鉄、アルキルリン酸エステル鉄、N-アシル-N-アルキルタクリン鉄、スルホコハク酸エスチル鉄、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル鉄、ボリオキシエチレンアルキルリン酸エスチル鉄などのようか、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エスチル基、リン酸エスチル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤；アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸又はリン酸エスチル類、アルキルペタイン類、アミンオキシド類などの两性界面活性剤；アルキルアミン鉄、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ビリジニウム、イミダゾリウムなどの複素環第4級アンモニウム塩類、及び脂肪族又は複素環を含むホスホニウム又はスルホニウム塩類などのカチオン界面活性剤を用いることができる。

実施例 1

本発明のカプラー(I)、および下記化学構造式Aで表わされる比較カプラー、それぞれ1.0mmol

を1.0mlのエタノールに溶解し、この中にカラ

ー現像主葉である $\text{N}-\text{N}-\text{エチル}-\text{N}-(2-\text{メチシスルホニアミドエチル)-アミノ-2-\text{メチルアミリン}$ / 硫酸塩を1.3mmol懸濁させ、次に無水炭酸ナトリウム1.2mmolを1.0mlの水に溶解した水溶液を添加し、室温で攪拌した。この混合液の中に、過酸酸カリウム2.0mmolを含む1.0mlの水溶液を徐々に滴下した。

室温で1時間良く攪拌した後1.0mlの酢酸エチルと3.0mlの水を加え抽出操作を行なつた。酢酸エチル層を飽和食塩水でよく洗浄した後、溶媒を除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトで分離した。溶離液はエチルエーテルで行なつた。本発明カプラー(I)から得られたマゼンタ色素のNMRスペクトルは、重クロロホルム(CDCl_3)中、以下の通りである。

$\delta = 2.4$ (3H, t, J = 7.2 ~ 4.5)

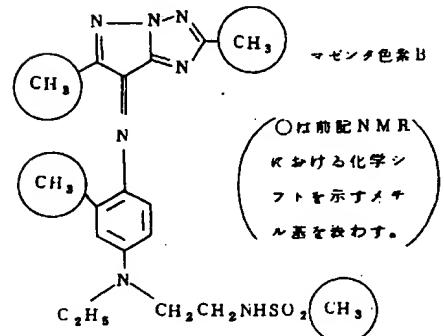
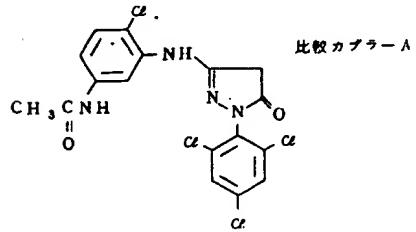
(3H, S) $\delta = 2.52$ (4H, S),

$\delta = 2.98$ (3H, S) $\delta = 2.4$ ~ 3.18 (6

H) $\delta = 4.4$ (1H, b, t, J = 7)

$\delta = 6.60$ ~ 6.80 (2H) $\delta = 8.4$ (1H, d, J = 4.0)

アンダーラインで示される4つのメチル基の吸收は下記構造式Bを満足する。この色素の融点は 244 ~ 245 °であった。



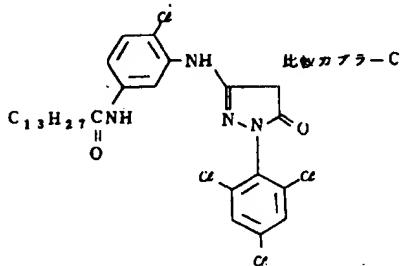
マゼンタ色素Bと比較カプラーAから形成されたマゼンタ色素の酢酸エチル中の可視吸収スペクトルを図1に示す。両者の吸収スペクトルの最高吸収を1.0に規格化して比較した。

図1からわかるように本発明のカプラーから得られる色素は、比較カプラーAから形成される色素と λ_{max} が一致している上、400~430nm付近の副吸収がなく、長波長側の裾がシャープに切れしており、カラー写真感光材料に使用した場合に再现上有利である事がわかる。

実施例 2

下記に示す比較カプラーC、1.3gにトリオクチルホスフェート1.5g、酢酸エチル1.5gを加えて溶解し、この溶液をジーセー一ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む1.0%ゼラチン水溶被100gに加え、ホモジナイザー乳化機を用いて攪拌乳化し、乳化物を得た。この乳化物を緑感性塩素化銀乳剤(B:4.5モル%, Cl:5.5モル%)300g(銀13.5g含有)と混台し、塗布用助剤、ドテシルベンセンスルホン酸ナトリ

ウム、硬膜剤:エーヒドロキシカルボジクロロメートリマシンを加え三酢酸セルロース支持体上に塗布した。さらにとの層の上に保護層としてゼラチン塗布液を塗布し(ゼラチン/1g/2%)乾燥し、フィルムAとした。



一方、本発明のカプラー(B)を1.3g、使用し、上記フィルムAと同じようにしてそれぞれフィルムBを作成した。

同様にして本発明のカプラー(B)を10.6g使用し、緑感性塩素化銀乳剤200gを用いた以外は上記フィルムAと同じようにしてフィルムCを

作成した。

上記フィルムA~Cを感光計で1000ルクス/秒で露光し、次の処理液で処理した。

現像液

ベンジルアルコール	1.3g
ジエチレントリアミン・酢酸	5g
KBr	0.4g
Na ₂ SO ₃	5g
Na ₂ CO ₃	3.0g
ヒドロキシルアミン硝酸塩	2.8g
4-アミノ-3-メチル-N-	
エチル-N-メチル(メタヌス	
ルホンアミド)エチルアミニ	
ン3/2H ₂ SO ₄ ·H ₂ O	4.5g
水で1000mlにする	pH 10.1

漂白定着液

チオ硫酸アンモニウム	1.50g
(70wt%)	
Na ₂ SO ₃	5g
Na[Fe(EDTA)]	4.0g

EDTA

水で1000mlにする pH 6.8

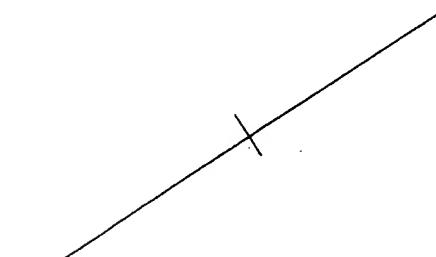
処理工程 溫度 時間

現像液 33° 3分30秒

漂白定着液 33° 1分30秒

水洗 28~35° 3分

処理した後の色素像濃度をマクベス濃度計ステータスAAフィルターにて測定した。また色素像の分光吸収スペクトルをも測定した。色素像のフィルム上の吸収も実施例1と同様、副吸収がなく長波長側の裾の切れたものであつた。発色特性について下表に掲げる。



本発明のカプラーは、従来のターピラゾロン型カプラーに比べて十分な発色濃度を与える。化合物群で代表される二当量カプラーは少ない錯合錯量で高い発色濃度を与えることがわかる。

また420 nm付近の吸収係数が本発明のカプラーでは比較カプラーに比べて非常に低く、色再現の良いたとを示している。

4. 図面の簡単な説明

A…実施例1のカプラーAから生成する色素の吸収スペクトルである。

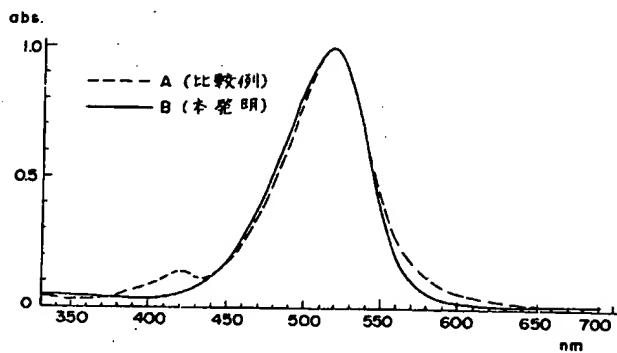
B…実施例1のカプラーBから生成する色素の吸収スペクトルである。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

フィルム カプラー	モル比 $\Delta\beta/\text{CP}$	最大吸収波長	吸収係数 ($\epsilon_{420 \text{ nm}}$ における吸収強度率)	
			$\epsilon_{420 \text{ nm}}$	$\epsilon_{420 \text{ nm}}$
A 比較カプラー(C)	6	426 nm	0.157	
B 本発明のカプラー(B)	6	420 nm	0.049	0.048
C	4	420 nm	0.048	0.048

*吸収強度率を1としたとき

第一図



手続補正書

昭和58年4月27日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年特願第45512号

2. 発明の名称 カラー画像形成方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称(520)富士写真フィルム株式会社

代表者 大西 實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フィルム株式会社 東京本社

電話 (406) 2537



特許庁
58. 4. 28
出願第二部

特開昭58-171956(29)

4. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」
の欄および「発明の詳細な説
明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「特許請求の範囲」の項の記載を別紙
の通り補正する。

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下
記の通り補正する。

(1) 第2頁ノ行目の「カルバモイルアミノ基」
を削除する。

(2) 第3頁ノ6行目の「銀素」を「色素」と補
正する。

(3) 第6頁ノ行目の「但し、式中、」の後に
「R₁, R₂は水素原子または置換基を表わし、
Xは水素原子またはカシナリシング離脱基を表わす。
好ましくは」を挿入する。

(4) 第6頁5行目の「カルバモイルアミノ基」
を削除する。

(5) 第6頁6行目の「ルボニル基、」の後へ
「ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモ

イルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシ
カルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ、
スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシ
カルボニル基、アシル基」を挿入する。

(6) 第6頁ノ1行目の「もしくはイオウ原子」
の前へ「、硫素原子で」を挿入する。

(7) 第7頁ノ行～ノ行目までの「アルキル基
(例えば……プロピル基等)、」を削除し、「アル
キル基(炭素数1～3の直鎖、分岐鎖アルキ
ル基、ブラスカル基、アルケニル基、アルキニ
ル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、等、
これらは硫素原子、銀素原子、イオウ原子、カル
ボニル基で置換する置換基、ヒドロキシ基、アミ
ノ基、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、また
はハロゲン原子で置換していてもよく、例えば、
メチル基、プロピル基、1-ブチル基、トリフル
オロメチル基、トリデシル基、2-メタノスルホ
ニルエカル基、3-(3-ベンタデシルフェノキ
シ)プロピル基、3-(4-(2-エトキシ-4-ヒドロキ
シフェニルスルホニル)エノキシ)ド

デカンアミド)フェニル)プロピル基、ユーエト
キシトリデシル基、トリフルオロメチル基、シク
ロペンチル基、3-(2,4-ジメチルアミルフ
エノキシ)プロピル基、等)、」を挿入する。

(8) 第10頁5行目と6行目の間に以下を挿入
する。「ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニ
ルテトラゾール-5-オキシ基、ユーテトラヒド
ロピラニルオキシ基、等)、アシルオキシ(例え
ば、アセトキシ基、等)カルバモイルオキシ基
(例えば、アセチルアミノオキシ基、ベンゾイル
アミノオキシ基、等)シリルオキシ基(例え
ば、トリメチルシリルオキシ基、ジブチルメチルシリ
ルオキシ基、等)アリールオキシカルボニルアミ
ノ基(例えは、フェノキシカルボニルアミノ基、
等)、イミド基(例えは、N-スクシンイミド基、
N-フタルイミド基、3-オクタデセニルスルシ
ンイミド基、等)ヘテロ環チオ基(例えは、ユ
ーベンゾチアソリルチオ基、2,4-ジメチルエノキ
シ-3,5-トリアゾール-4-チオ基、ユ
ーピリジルチオ基、等)スルフィニル基(例えは、

ドデカンスルフィニル基、ヨーベンタデシルフニルスルフィニル基、ヨーフエノキシナロビルオキス、等)ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル基、オクサリオキシホスホニル基、フェニルホスホニル基、等)アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基、等)アシル基(例えば、アセキル基、ヨーフエニルプロパノイル基、ベンゾイル基、タードデシルオキシベンゾイル基、等)」

(9) 第11頁17行目の「イミダゾリル基、」の後へ「4-メトキシフェニルアゾ基、4-ビバロイルアミノフェニルアゾ基、ヨヒドロキシケーブロバノイルフェニルアゾ基」を挿入する。

(10) 第12頁1行目の「ヨーベンゾチアゾリル基、」の後へ「チオシアノ基、N,N-ジエキルチオカルボニルチオ基、ドデシルオキシチオカルボニルチオ基、」を挿入する。

(11) 第12頁5行目の「等」と「を」の間に「、炭素原子で連結する基(例えば、トリフェニルメチル基、ヒドロキシメチル基、N-モルホリ

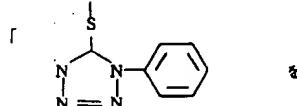
ノメチル基、



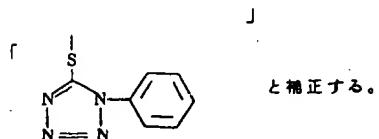
基、但しR8, R9は水

素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、R1, R2はすでに定義したと同じ意味を有する、等)」を挿入する。

(12) 第27頁2行目の



を

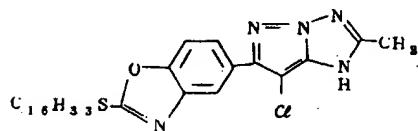


と補正する。

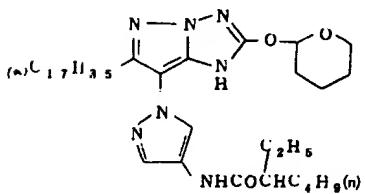
」

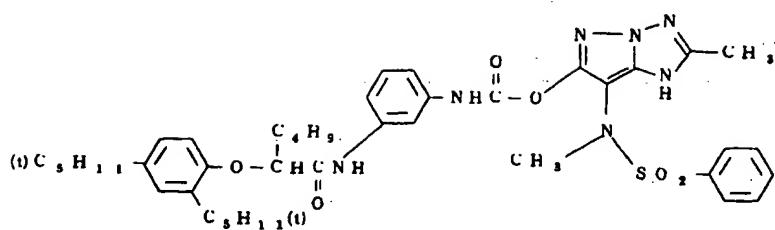
(13) 第31頁の化合物Gの後に下記の頭一組を挿入する。

「G1

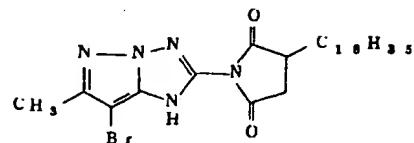


G2



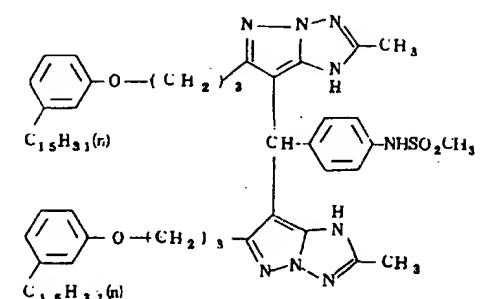
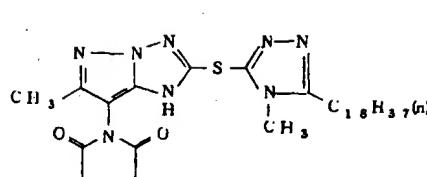


(4)



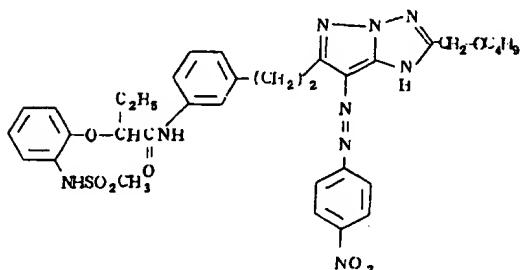
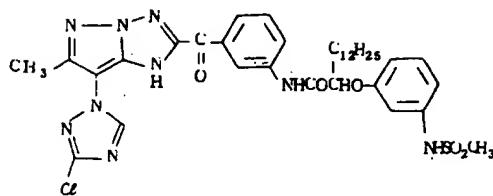
(41)

(42)



(43)

(44)



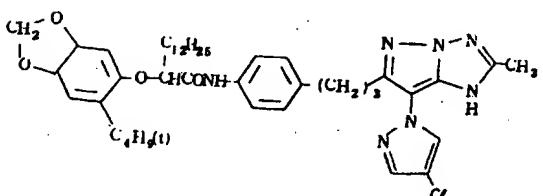
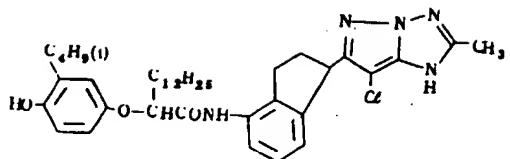
44 第37頁1行目ないし7行目の「イミダゾ[1,2-b]ピラゾール」を「ピラゾロ[1,2-b]-1,2,4-トリアゾール」と補正する。

45 第37頁1行目ないし5行目の「2-ヒドロキシ-イミダゾ[1,2-b]ピラゾール」を「2-ヒドロキシ-ピラゾロ[1,2-b]-1,2,4-トリアゾール」と補正する。

46 第38頁1行目ないし7行目の「2-アミノ-イミダゾ[1,2-b]ピラゾール」を「2-アミノ-ピラゾロ[1,2-b]-1,2,4-トリアゾール」と補正する。

47 第40頁1行目ないし5行目の「イミダゾ[1,2-b]ピラゾール」を「ピラゾロ[1,2-b]-1,2,4-トリアゾール」と補正する。

48 第40頁10行目と11行目の間に「(4)被素原子を連結する方法、ジアリールメタン系化合物を脱説するカプラーは特公昭52-34937に記載の方法、アルデヒドビス型カプラーは、特開昭51-105820、同53-129035、

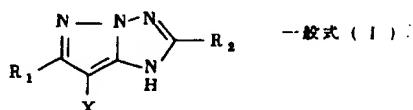


同54-48540に記載の方法で合成すること
ができる。」を挿入する。

別紙

特許請求の範囲

下記一般式(1)で表わされるカプラーまたは
および一般式(1)であらわされる部分を分子
内に有するビニル半量体より説得される重合体も
しくは共重合体ポリマー-カプラーの存在下でハロ
ゲン化銀感光材料を芳香族一级アミンを含む現像
液で現像するととを特徴とするカラー画像形成方
法。



但し、式中、R₁、R₂は水素原子または置換
基を表わし、Xは水素原子またはカップリング剤
脱基を表わす。

手続補正書(方式)

昭和58年7月14日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年特願第58512号

2. 発明の名称 カラー画像形成方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称(520)富士写真フィルム株式会社

代表者 大西 賢

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フィルム株式会社 東京本社

電話 (106) 2537



別紙

4. 図面の簡単な説明

第1図は吸収スペクトルである。

A…実施例1のカプラーAから生成する色素の

吸収スペクトルである。

B…実施例1のカプラー(I)から生成する色素の

吸収スペクトルである。